

PRODUCTION OF TRIARYLSULFONIUM SALT

Patent number: JP8311018
Publication date: 1996-11-26
Inventor: OSAWA YOICHI; WATANABE SATOSHI; SHIMADA JUNJI; ISHIHARA TOSHINOBU
Applicant: SHINETSU CHEMICAL CO
Classification:
- international: **C07C381/12; C08F2/50; C07C381/00; C08F2/46;**
(IPC1-7): C07C381/12; C08F2/50
- european:
Application number: JP19960075341 19960305
Priority number(s): JP19950084773 19950316; US19960713257 19960912

Report a data error here

Abstract of JP8311018

PURPOSE: To easily obtain in high yield the subject compound, suitably usable for photocationic polymerization or as a component for photoresist materials, etc., by reacting a specific Grignard reagent with thionyl chloride, followed by reacting the resultant product with a specific organosilicon compound. **CONSTITUTION:** This production process is carried out by reacting (A) a compound of formula I R<1> to R<5> are each H or a monovalent organic group [e.g. alkyl (thio), ary (thio), alkoxy, acetal, ketal, dialkylamino (alkyl), or aryloxy group]; X is Br or Cl} with (B) thionyl chloride, followed by reacting the resultant product with (C) a compound of the formula: (R<6>)₃ SiY [R<6> is a monovalent hydrocarbon group; Y is a (substituted) alkylsulfonate or arylsulfonate, or halogen] to obtain the objective compound formula II. It is preferable to use the components B and C in amounts of 0.1 to 0.4mol and 0.1 to 1mol, per mol of the component A, respectively.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3063615号

(P 3 0 6 3 6 1 5)

(45) 発行日 平成12年 7 月12日 (2000. 7. 12)

(24) 登録日 平成12年 5 月12日 (2000. 5. 12)

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

C07C381/12

C07C381/12

請求項の数 4 (全10頁)

(21) 出願番号 特願平8-75341
(22) 出願日 平成 8 年 3 月 5 日 (1996. 3. 5)
(65) 公開番号 特開平8-311018
(43) 公開日 平成 8 年11月26日 (1996. 11. 26)
審査請求日 平成11年 2 月22日 (1999. 2. 22)
(31) 優先権主張番号 特願平7-84773
(32) 優先日 平成 7 年 3 月16日 (1995. 3. 16)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

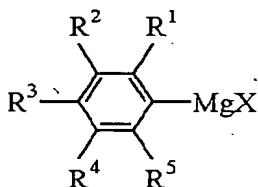
(73) 特許権者 000002060
信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号
(72) 発明者 大澤 洋一
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28- 1
信越化学工業株式会社 合成技術研究
所内
(72) 発明者 渡辺 聡
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28- 1
信越化学工業株式会社 合成技術研究
所内
(74) 代理人 100079304
弁理士 小島 隆司
審査官 山本 昌広

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トリアリールスルホニウム塩の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1)



(但し、式中 $R^1 \sim R^5$ は水素原子又は一価の有機基を示し、これらは互いに同一でも異なってもよい。Xは臭素原子又は塩素原子を示す。) で示されるアリールグリニ

(R^6), Si Y

(但し、式中 R^6 は互いに同一又は異なつた一価炭化水素基を示し、Yは置換又は非置換のアルキルスルホネート又はアリールスルホネート又はハロゲン原子を示

【化 1】

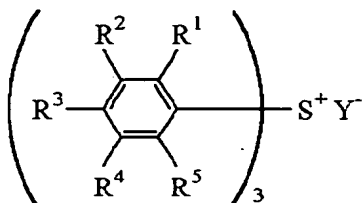
... (1)

ヤ試薬を塩化チオニルと反応させ、次いで下記一般式 (2)

... (2)

す。) で示されるトリオルガノシリルスルホネート又はトリオルガノシリルハライドを反応させることを特徴とする下記一般式 (3)

【化2】



(但し、式中R¹～R⁵及びYは上記と同様の意味を示す。)で示されるトリアリールスルホニウム塩の製造方法。

【請求項2】 上記一般式(1)中のR¹～R⁵が水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アセタール基、ケタール基、アリールオキシ基、ジアルキルアミノ基、ジアルキルアミノアルキル基、アルキルチオ基又はアリールチオ基である請求項1記載のトリアリールスルホニウム塩の製造方法。

【請求項3】 上記一般式(1)のアリールグリニヤ試薬1モルに対し塩化チオニルを0.1～0.4モル反応させた後、該アリールグリニヤ試薬1モルに対し上記一般式(2)のトリオルガノシリルスルホネート又はトリオルガノシリルハライドを0.1～1モル反応させる請求項1又は2記載のトリアリールスルホニウム塩の製造方法。

【請求項4】 上記一般式(1)のアリールグリニヤ試薬を調製した反応器に塩化チオニルを添加した後、その反応生成物を単離することなく上記一般式(2)のトリオルガノシリルスルホネート又はトリオルガノシリルハライドを添加する請求項1、2又は3記載のトリアリールスルホニウム塩の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、遠紫外線、エキシマレーザー、電子線、X線等の高エネルギー線を吸収して分解する際に、酸を発生して縮合反応や分解、脱離反応を引き起こし、このため光カチオン重合やレジスト材料の成分等として好適に使用されるトリアリールスルホニウム塩の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来、アリールスルホニウム塩の一般的な合成法としては、ジアリールスルホキシドと芳香族系化合物とを酸存在下で縮合する方法(S. Smiles and R. L. Rossignol, J. Chem. Soc., 745 (1908), F. Krollpfeffer, and W. Hahn, Chem. Ber., 86. 1049 (1953), G. H. Wiegand, W. E. McEwen, J. Org. Chem., 33, 2671 (1968))等が採用されているが、これらの方法は縮合反応が酸性条件下で行われるために酸により分解

する置換基、即ち酸不安定基の導入が困難であり、更にジアルキルアミノ基のような窒素含有の置換基を導入する場合、窒素上に酸が捕捉され、その電子供与性を失って失活するためにジアリールスルホキシドへの求核攻撃が起こり難くなり、目的物を得ることが困難となる。また、フェノール誘導体を試薬として用いた場合には、フェノールの活性部位がo位、p位の2カ所にあるため、置換位置の異なるスルホニウム塩が生成する可能性がある。

【0003】 また、上記方法以外にも、アリールグリニヤ試薬のTHF、ジエチルエーテル等の溶媒をヘプタン-ベンゼン等の脂肪族-芳香族炭化水素系の溶媒に交換した後、ジフェニルスルホキシド等と反応させる方法

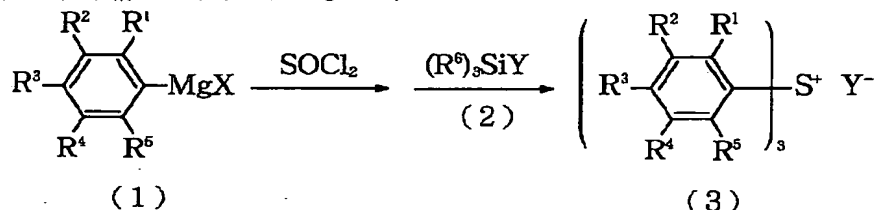
(B. S. Wildi, S. W. Taylor and H. A. Potratz, J. Am. Chem. Soc., 73. 1965 (1951))、アリールグリニヤ試薬のTHF、ジエチルエーテル等の溶媒をヘプタン-ベンゼン等の脂肪族-芳香族炭化水素系の溶媒に交換した後、塩化チオニルと反応させる方法(Research Disclosure 290, 082 (1988))等が提案されているが、これらの方法の場合、まずアリールグリニヤ試薬のTHFやジエチルエーテル溶媒を減圧留去し、その後にヘプタン-ベンゼン溶媒で希釈するという複雑な工程が必要である。その上、溶媒の交換が不十分な場合には、アリールスルホニウム塩の収率が低いか、又はアリールスルホニウム塩が全く合成できない、というような収率及び再現性の問題がある。

【0004】 更に、低温条件下でジアリールスルホキシドにトリアルキルシリルスルホネートを反応させた後に、更にアリールグリニヤ試薬を反応させる方法(R. D. Miller, A. F. Renaldo, and H. Ito, J. Org. Chem., 53. 5574 (1988))も提案されているが、この方法の場合、各試薬を低温条件下(-70℃)で滴下し、0～10℃で反応の熟成を行うことを要し、温度管理が非常に複雑であり、また、ドライアイス-メタノール浴のような冷浴や反応の熟成のための水浴も必要となる。従って、低温装置や複雑な冷却剤の交換等が必要になり、工業化学的、コスト的な面からは適切な方法とはいえない。更に、この方法において、酸不安定基を持つジアリールスルホキシドを原料にした場合は、トリアルキルシリルスルホネートの酸性不純物のために、酸不安定基の切断が

起こり、アリールスルホニウム塩の合成が困難である。

【0005】また、本発明者らは、先に、酸不安定基を有するジアリールスルホキシドにトリアルキルシリルスルホネートを反応させた後に、アリールグリニヤ試薬を反応させる系に、トリエチルアミン又はピリジン等の有機塩基を加えることにより、酸不安定基の分解を抑えて酸不安定基を有するスルホニウム塩を合成する方法を提案している。しかし、この方法の場合、原料のジアリールスルホキシドの単離収率が低く、このためスルホニウム塩の収率が劣る場合があり、また、反応系に有機塩基を用いるので塩基性不純物の混入の可能性がある等の問題がある。従って、このような有機塩基を用いずに高収率で目的とするトリアリールスルホニウム塩を製造することが望まれる。また、従来法においては、例えば、グリニヤ試薬を別の反応器で調製した後、これを反応系に添加する等、全反応工程を一つの反応器で行い難く、この点の改善も要望される。

【0006】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、



(但し、式中 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ は水素原子又は一価の有機基を示し、これらは互いに同一でも異なってもよい。 R^6 は互いに同一又は異なった一価炭化水素基を示し、 X は臭素原子又は塩素原子を示し、 Y は置換又は非置換のアルキルスルホネート又はアリールスルホネート又はハロゲン原子を示す。)

【0009】即ち、トリアリールスルホニウム塩の製造に当たり、強いアルカリである上記アリールグリニヤ試薬を原料に用いることにより、有機塩基を用いなくても酸不安定基の分解を抑えることができ、その上、合成過程で例えば、ビス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホキシドのようなスルホキシド化合物の単離やトリオルガノシリルスルホネートの滴下の際の複雑な冷浴の変更等が不要となるために、グリニヤ試薬を調製した反応器で全ての反応を行うこともでき、工程上の操作も非



【0013】ここで、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ は、水素原子又は一価の有機基であり、互いに同一でも異なってもよい。この場合、一価の有機基としては、炭素数1~14、特に1~10の一価炭化水素基(例えばアルキル基、アリール基等)、炭素数1~8、特に1~6のアルコキシ基、

トリアリールスルホニウム塩を簡便且つ高収率で製造することができるトリアリールスルホニウム塩の製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは上記目的を達成するため種々検討を行った結果、下記一般式(1)で示されるアリールグリニヤ試薬の過剰量を塩化チオニルと反応させ、次いで下記一般式(2)で示されるトリオルガノシリルスルホネート又はトリオルガノシリルハライドを反応させることにより、有機塩基を用いることなく下記一般式(3)で示されるトリアリールスルホニウム塩を高収率で製造すること、この場合、全反応を上記アリールグリニヤ試薬の調製に用いた反応器内で行うことができ、反応装置、反応操作が簡略化されることを見出した。

【0008】

【化3】

常に簡便となることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0010】従って、本発明は上記一般式(1)で示されるアリールグリニヤ試薬を塩化チオニルと反応させ、次いで上記一般式(2)で示されるトリオルガノシリルスルホネート又はトリオルガノシリルハライドを反応させて、上記一般式(3)で示されるトリアリールスルホニウム塩を製造することを特徴とするトリアリールスルホニウム塩の製造方法を提供する。

【0011】以下、本発明につき更に詳細に説明すると、本発明で用いるアリールグリニヤ試薬は下記一般式(1)で示されるものである。

【0012】

【化4】

... (1)

炭素数2~8、特に2~6のアセタール基又はケタール基、炭素数6~14のアリールオキシ基、アルキル基の炭素数が1~6、特に1~4のジアルキルアミノ基、 $\text{R}^2\text{N}-\text{R}'$ (R は炭素数1~6、特に1~4のアルキル基、 R' は炭素数1~6、特に1~3のアルキレン

基)で示されるジアルキルアミノアルキル基、炭素数1~8、特に1~6のアルキルチオ基、炭素数6~14、特に6~10のアリールチオ基等が挙げられる。また、Xは臭素原子又は塩素原子を示す。

【0014】なお、 $R^1 \sim R^5$ のアルキル基としては、直鎖状、分枝状又は環状のいずれでもよいが、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられ、中でもメチル基、エチル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基がより好ましく用いられる。アルコキシ基としては、直鎖状、分枝状又は環状のいずれでもよいが、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ヘキシロキシ基、シクロヘキシロキシ基等が挙げられ、中でもメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*tert*-ブトキシ基がより好ましく用いられる。アセタール基又はケタール基としては、テトラヒドロピラニルオキシ基、テトラヒドロフラニルオキシ基、1-エトキシエチルオキシ基、1-プロポキシエトキシ基等が挙げられ、中でもテトラヒドロピラニルオキシ基、1-エトキシエチルオキシ基が好ましく用いられる。ジアルキルアミノ基としてはN,N-ジメチルアミノ基、N,N-ジエチルアミノ基、N,N-ジブチルアミノ基等や、N,N-ジメチルアミノエチル基、N,N-ジブチルアミノ(R^6), Si Y

【0019】ここで、 R^6 は直鎖状、分枝状又は環状の一価炭化水素基であり、互いに同一でも異なっているもよい。この場合、一価炭化水素基としては、好ましくは炭素数1~6、特に1~4のアルキル基、好ましくは炭素数6~14、特に6~10のアリール基、好ましくは炭素数7~10、特に7~8のアラルキル基等を挙げることができるが、これらの中でもアルキル基が好適である。

【0020】Yは、置換又は非置換のアルキルスルホネート又はアリールスルホネート又はハロゲン原子を示し、例えば、メタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ベンゼンスルホネート、*p*-トルエンスルホネート、2,4-ジメチルベンゼンスルホネート、4-*tert*-ブチルベンゼンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、2,2,2-トリフルオロエタンスルホネート等のスルホネートや塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子を用いることが好ましい。このようなスルホネートやハロゲン原子を用いたトリオルガノシリルスルホネート又はトリオルガノシリルハライドとして、具体的にはトリメチルシリルクロリド、*tert*-ブチルジメチルシリルクロリド、トリエチルシリルブロミド、*tert*-ブチルジメチルシリルブロミド、トリメチルシリルトリ

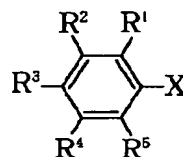
ブチル基等が用いられ、中でもN,N-ジメチルアミノ基がより好ましく用いられる。更にアリール基やアリールオキシ基、アリールチオ基等も好適に用いられるが、グリニヤ試薬として安定に存在できる置換基であれば上記置換基以外のものでもよい。

【0015】また、その置換位置もo、m、p位のいずれでもよいが、o位に立体障害の大きい置換基を有するアリールスルホニウム塩を得ることが困難なため、m位、p位が好ましい。

【0016】上記アリールグリニヤ試薬は、下記式で示すアリール化合物とマグネシウムを用いて常法によりTHF溶媒等の有機溶媒中で調製することができる。

【0017】

【化5】



(但し、式中 $R^1 \sim R^5$ 、Xは上記と同様の意味を示す。)

【0018】次に、本発明で使用するトリオルガノシリルスルホネート又はトリオルガノシリルハライドは、下記一般式(2)で示される。

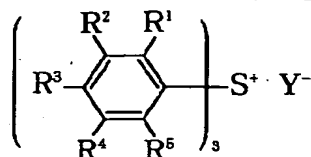
…(2)

フルオロメタンスルホネート、トリメチルシリル-*p*-トルエンスルホネート、トリメチルシリル-4-*tert*-ブチルベンゼンスルホネート、トリメチルシリルノナフルオロブタンスルホネート、トリメチルシリルベンゼンスルホネート、*tert*-ブチルジメチルシリル-*p*-トルエンスルホネート、ジメチル-*iso*-プロピルシリルトリフルオロメタンスルホネート、トリメチルシリル-2,2,2-トリフルオロエタンスルホネート、トリメチルシリルペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジメチルフェニルシリルトリフルオロメタンスルホネート、トリエチルシリル-4-フルオロベンゼンスルホネート等を挙げることができるが、これらの中でも特にトリメチルシリルクロリド、*tert*-ブチルジメチルシリルクロリド、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、トリメチルシリル-*p*-トルエンスルホネート、*tert*-ブチルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート等が好適に用いられる。

【0021】本発明のトリアリールスルホニウム塩の製造方法は、上記アリールグリニヤ試薬をその調製に使用したTHF溶媒等の有機溶媒の溶液のまま、あるいは更にTHF等の有機溶媒で希釈した後、塩化チオニル又は塩化チオニルのTHF溶液を滴下してジアリールスルホキシドを得、このジアリールスルホキシドを単離せずに、即ち反応系にアリールグリニヤ試薬が残っている状

態で上記トリオルガノシリルスルホネート又はトリオルガノシリルハライドを滴下することで、下記一般式

(3) で示されるトリアリールスルホニウム塩を合成す



(但し、式中R¹～R⁶及びYは上記と同様の意味を示す。)

【0023】上記アリールグリニヤ試薬と塩化チオニルの反応は、アリールグリニヤ試薬1モルに対して塩化チオニルを好ましくは0.1～0.4モル、特に0.2～0.3モルとすることが好ましい。塩化チオニルが0.1モルより少ないとアリールスルホキシドの生成量が少なくなり、塩化チオニルが0.4モルより多いと塩化チオニルとの反応後に残るアリールグリニヤ試薬の量が少なくなり、結果としてトリアリールスルホニウム塩の生成量が少なくなる。

【0024】また、反応温度は、-70～70℃、特に0～10℃とすることが好ましい。反応温度が低すぎる場合はアリールグリニヤ試薬が固化し、固化を防ぐためには多量の希釈溶媒が必要となる。また、反応温度が高すぎる場合は置換基の種類により置換基が分解する可能性がある。さらに、塩化チオニルは、そのままか、あるいはTHF等の有機溶媒で希釈してから滴下することもできるが、反応による急激な温度上昇を避けるためには希釈してから滴下するのが好ましい。塩化チオニルを滴下した後の反応の熟成は、2時間以下、特に0.5～1時間行うことが好ましい。

【0025】上記反応の熟成後にトリオルガノシリルスルホネート又はトリオルガノシリルハライドを滴下する際には、アリールグリニヤ試薬1モルに対してトリオルガノシリルスルホネート又はトリオルガノシリルハライドを0.1～1モル、特に0.5～1モルの割合で滴下するのが好ましい。トリオルガノシリルスルホネート又はトリオルガノシリルハライドが0.1モルより少ないとアリールスルホニウム塩の生成量が少なく、トリオルガノシリルスルホネート又はトリオルガノシリルハライドが1モルより多いと酸不安定基を有するトリアリールスルホニウム塩の合成の際には、トリオルガノシリルスルホネート又はトリオルガノシリルハライド中の酸性不純物により酸不安定基の分解が進行する可能性がある。また、その温度範囲は、上記塩化チオニルの反応の場合と同様の理由により、-10～20℃とすることが望ましい。

【0026】本発明の製造方法は、上記トリアリールスルホニウム塩の置換基の種類を変化させることにより、トリアリールスルホニウム塩に光酸発生剤としての種々の機能を効果的に導入することができる。

ることが好適である。

【0022】

【化6】

… (3)

【0027】即ち、本発明のトリアリールスルホニウム塩の製造方法によれば、例えば酸不安定基であるtert-ブトキシ基を持つトリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム塩、同じく酸不安定基であるtert-ブトキシ基を2個持つトリス(3,4-ジ-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム塩や、塩基性成分としてのジアルキルアミノ基を持つトリス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム塩等のように機能性置換基をスルホニウム塩に導入することができる。そして、例えば、酸不安定基であるtert-ブトキシ基を有するスルホニウム塩は、高エネルギー線照射で生成する酸の作用で酸不安定基が分解してアルカリ溶解性を有するフェノール誘導体が生成し、照射前後でアルカリ水溶液に対する溶解性が異なるため、大きな溶解コントラストを有し、微細加工技術に適した高解像性を有する化学増幅ポジ型レジスト材料の成分として好適に用いることができる。また、塩基性成分としてのアミノ基を持つスルホニウム塩は、単純な塩基性物質を加えた時のような塩基性物質の揮発や、相溶性の悪さ、不均一な分散等の問題がなく、アミノ基の効果が再現性良く現れ、化学増幅ポジ型レジスト材料の成分として好適であり、これらのスルホニウム塩は、特に遠紫外線リソグラフィにおいて大いに威力を発揮し得るものである。

【0028】

【発明の効果】本発明のトリアリールスルホニウム塩の製造方法によれば、tert-ブトキシ基や、ジメチルアミノ基等の機能性置換基を持つトリアリールスルホニウム塩を、非常に簡便な方法で、且つ高収率で合成することができる。

【0029】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【0030】[実施例1]

トリフルオロメタンスルホン酸トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムの合成

金属マグネシウム60.7g(2.5モル)、4-tert-ブトキシフェニルクロリド461g(2.5モル)、THF700gを用いて常法によりグリニヤ試薬を調製した。このグリニヤ溶液を放冷し、更に氷水浴にて冷却した後、塩化チオニル59.5g(0.5モル)をTHF100gで希釈した溶液を30℃を超えない温

度で滴下し、反応の熟成を約30分間行った。次に、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート27.8g(1.25モル)を20℃を超えない温度で滴下した。更に反応の熟成を1時間行った後、室温で一晩放置した。この反応液を再び氷水浴で冷却した後、16.7%塩化アンモニウム水溶液1800g(NH₄Cl 300g+H₂O 1500g)を30℃を超えない温度で加え、分液後、有機層にクロロホルム1000gを加え、水1000gを用いて3回洗浄した。その後、溶媒をロータリーエバポレーターにて減圧留去し、得られた油状残渣を再結晶して、収量141g(収率45%)、純度99%のトリフルオロメタンスルホン酸トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムを単離した。

【0031】[比較例1]

トリフルオロメタンスルホン酸トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムの合成

マグネシウム24.3g(1モル)、4-tert-ブトキシフェニルクロリド203.2g(1.1モル)、THF280gを用いて常法により調製したグリニヤ試薬をTHF500gで希釈し、ドライアイスメタノール浴で-60℃以下に冷却した。次いで塩化チオニル47.5g(0.4モル)をTHF70gで希釈した溶液を0℃を超えない温度で1時間かけて滴下した。氷浴にて1時間熟成を行った後、水36gを加えて過剰のグリニヤ試薬を分解した。塩化メチレン1000gにさらに飽和塩化アンモニウム水溶液400gと水300gを加えて分液を行い、有機溶媒層の水洗を純水700gで2回行った。有機溶媒層を硫酸マグネシウムで乾燥、濾過し、溶媒を減圧留去した。得られた油状物を再結晶してビス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホキシドを収率60%で単離した。

【0032】このビス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホキシド30.0g(0.087モル)、ピリジン13.4g(0.17モル)をTHF200gに溶解させた溶液に、(トリメチルシリル)トリフルオロメタンスルホネート37.8g(0.17モル)を、0℃を超えないように温度コントロールしながら攪拌、滴下した。次いで反応温度を0~5℃とし、10分間攪拌した。

【0033】得られた反応溶液を、金属マグネシウム4.2g(0.17モル)、THF50g及び4-tert-ブトキシフェニルクロライド34.3g(0.19モル)を用いて常法によって調製したグリニヤ試薬を、反応温度が0℃を超えないようにコントロールしながら滴下した。

【0034】次に、反応温度を0~5℃となるようにして更に60分間攪拌し、反応を終了させた。

【0035】得られた反応液に水を滴下して過剰のグリニヤ試薬を分解させた後、生成した無機塩を取り除くた

めに濾過を行った。得られた濾液に、塩化メチレン600g、飽和塩化アンモニウム水溶液300g、水400gを用いて分液し、次いで水400gを用いて2回洗浄した。得られた有機層を減圧留去して油状物を得た。この油状物を再結晶して、収率50%、純度99%のトリフルオロメタンスルホン酸トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムを得た。この二段階の合成法による収率は、第一段階が60%、第二段階が50%であるので、最終的には収率30%であった。

【0036】[実施例2]

トリフルオロメタンスルホン酸トリス(3,4-ジ-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムの合成

3,4-ジ-tert-ブトキシフェニルクロリド51.3g(0.2モル)と金属マグネシウム4.9g(0.2モル)、THF100gを用いて常法によりグリニヤ試薬を調製した。このグリニヤ溶液を放冷し、更に氷水浴にて冷却した後、塩化チオニル5.8g(0.049モル)をTHF10gで希釈した溶液を30℃を超えない温度で滴下し、反応の熟成を約30分間行った。次にトリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート26.7g(0.12モル)を20℃を超えない温度で滴下した。更に反応の熟成を1時間行った後、室温で一晩放置した。この反応液を再び氷水浴で冷却した後、16.7%塩化アンモニウム水溶液200gを30℃を超えない温度で加え、分液後、有機層にクロロホルム100gを加え、水100gを用いて3回洗浄した。その後、溶媒をロータリーエバポレーターにて減圧留去し、油状物を得た。この油状物を再結晶して、収量13.2g(収率32%)、純度99%のトリフルオロメタンスルホン酸トリス(3,4-ジ-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムを単離した。

【0037】[比較例2]

トリフルオロメタンスルホン酸トリス(3,4-ジ-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムの合成

3,4-ジ-tert-ブトキシフェニルクロリドと金属マグネシウムとTHFとを用いて常法によりグリニヤ試薬を調製し、更に塩化チオニルを反応させてビス(3,4-ジ-tert-ブトキシフェニル)スルホキシドを収率64%で得た。次に、このビス(3,4-ジ-tert-ブトキシフェニル)スルホキシド58.9g(0.12モル)をTHF120gに溶解させ、氷水浴にて冷却した。これにトリエチルアミン12.1g(0.12モル)を加え、更にトリメチルシリルトリフラート68.3g(0.31モル)を10℃を超えないようにコントロールしながら滴下した。この溶液に、1,2-ジ-tert-ブトキシ-4-クロロベンゼン61.6g(0.24モル)、金属マグネシウム5.8g(0.24モル)及びTHF100gを用いて常法にて調製したグリニヤ試薬を10℃を超えないようにコントロールしながら滴下した。更に反応温度を0~10℃

として反応の熟成を30分間行った。反応液に20%塩化アンモニウム水溶液700gを加えて反応の停止と分液を行った後、有機層にクロロホルム300gを加えた。有機層を水300gを用いて2回水洗した後、溶媒を減圧留去して油状物を得た。この油状物をカラムクロマトグラフィーにかけて(シリカゲル:溶出液、クロロホルム-メタノール)、収率20%で純度99%のトリフルオロメタンスルホン酸トリス(3,4-ジ-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムを得た。この二段階の合成法の最終的な収率は13%であった。

【0038】[実施例3]

トリフルオロメタンスルホン酸トリス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウムの合成

4-ブromo-N,N-ジメチルアニリン100g(0.5mol)、金属マグネシウム12.1g(0.5mol)とTHF250gを用いて常法によりグリニヤ試薬を調製した。このグリニヤ溶液を放冷し、更に氷水浴にて冷却した後、塩化チオニル14.3g(0.12mol)をTHF20gで希釈した溶液を30℃を超えない温度で滴下し、反応の熟成を約30分間行った。次に、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート66.7g(0.3mol)を20℃を超えない温度で滴下した。更に、反応の熟成を1時間行った後、室温で一晩放置した。この反応液を再び氷水浴で冷却した後、14.6%塩化アンモニウム水溶液820gを30℃を超えない温度で加え、分液後、有機層にクロロホルム200gを加え、水200gを用いて3回洗浄した。その後、溶媒をロータリーエバポレーターにて減圧留去し、得られた油状残渣を再結晶して、収量36.5g(収率56%)、純度99%のトリフルオロメタンスルホン酸トリス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウムを単離した。

【0039】[比較例3]

トリフルオロメタンスルホン酸トリス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウムの合成

4-ジメチルアミノフェニルプロミドと金属マグネシウムとTHFとを用いて常法によりグリニヤ試薬を調製し、このグリニヤ試薬を塩化チオニルと反応させることにより、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホキシドを収率33%で得た。このビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホキシド7.0g(0.024mol)を塩化メチレン100gに溶解させた溶液を、ドライアイスマタノール浴を用いて-70℃に冷却した後、トリメチルシリルトリフレート6.0g(0.027mol)を-60℃を超えない温度で攪拌、滴下した。

【0040】次いで、ドライアイスマタノール浴を氷水浴に代えて反応温度を0~5℃とし、10分間攪拌した。

【0041】得られた反応溶液を、ドライアイスマタノール浴を用いて再度-70℃に冷却した後、4-ブromo-N,N-ジメチルアニリン9.9g(0.049モ

ル)、金属マグネシウム1.2g(0.049mol)とTHF20gを用いて常法により調製したグリニヤ試薬を、反応温度が-60℃を超えない温度で攪拌、滴下した。

【0042】次いで、再び氷水浴に代え、反応温度を0~5℃として60分間攪拌し、反応を終了させた。

【0043】この反応液に15%塩化アンモニウム水溶液300gを加えて分液を行った後、有機溶媒層の水洗を水150gで2回行った。得られた有機層をロータリーエバポレータを用いて溶媒を減圧留去し、油状物を得た。得られた油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけて、収率40%で、純度99%のトリフルオロメタンスルホン酸トリス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウムを得た。この二段階の合成法の最終的な収率は、第一段階が33%、第二段階が40%であるので、13%であった。

【0044】[実施例4]

p-トルエンスルホン酸トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムの合成

実施例1において、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート277.8gの代わりに、p-トルエンスルホン酸とトリメチルシリルクロリドとを用いて常法により得たトリメチルシリル-p-トルエンスルホネート(沸点113~117℃/0.5~0.6mmHg)305g(1.25mol)を用いた以外は実施例1と同様にして、カウンターアニオンにp-トルエンスルホン酸を持つスルホニウム塩を合成し、収率45%で、純度99%のp-トルエンスルホン酸トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムを得た。

【0045】[比較例4]

p-トルエンスルホン酸トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムの合成

比較例1と同様に収率60%で得たビス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホキシド10.0g(0.029mol)、トリエチルアミン5.8g(0.058mol)をTHF115gに溶解させた溶液に、(トリメチルシリル)p-トルエンスルホネート14.2g(0.058mol)を0℃を超えないように温度コントロールしながら攪拌、滴下した。次いで反応温度を0~5℃とし、30分間攪拌した。

【0046】得られた反応溶液に、金属マグネシウム1.4g(0.058mol)、THF16g及び4-tert-ブトキシフェニルクロライド11.8g(0.064mol)を用いて常法によって調製したグリニヤ試薬を、反応温度が0℃を超えないようにコントロールしながら滴下した。次に、反応温度を0~5℃となるように更に60分間攪拌し、反応を終了させた。

【0047】得られた反応液に水を滴下して過剰のグリニヤ試薬を分解させた後、生成した無機塩を取り除くために濾過を行った。得られた濾液に、塩化メチレン60

0 g、飽和塩化アンモニウム水溶液 200 g、水 200 g を用いて分液し、次いで水 500 g を用いて 3 回洗浄した。得られた有機層を減圧留去して油状物を得た。得られた油状物を再結晶して、収率 28%、純度 99% の p-トルエンスルホン酸トリス (4-tert-ブトキシフェニル) スルホニウムを得た。なお、原料のスルホキシドの単離収率は 60% であるので、最終的な収率は 17% であった。

【0048】[実施例 5]

p-トルエンスルホン酸トリス (4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウムの合成

4-ブロモ-N, N-ジメチルアニリン 100 g (0.5 モル)、金属マグネシウム 12.1 g (0.5 モル) と THF 500 g を用いて常法によりグリニア試薬を調製した。このグリニア溶液を放冷後、氷水浴にて冷却した。塩化チオニル 14.3 g (0.12 モル) を THF 20 g で希釈した溶液を 30℃ を超えない温度で滴下した。反応の熟成を約 30 分間行なった。次に、トリメチルシリル-p-トルエンスルホネート 73.3 g (0.3 モル) を 20℃ を超えない温度で滴下した。更に反応の熟成を 1 時間行なった後、室温で一晩放置した。再びこの反応液を氷水浴で冷却し、14.6% 塩化アンモニウム水溶液 1500 g を 30℃ を超えない温度で加え、分液後、有機層にクロロホルム 400 g を加え、水 200 g で 3 回洗浄した。溶媒をロータリーエバポレーターにて減圧留去し、得られた油状残渣を再結晶して、収量 39.9 g (収率 59%)、純度 99% の p-トルエンスルホン酸トリス (4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウムを単離した。

【0049】[比較例 5]

p-トルエンスルホン酸トリス (4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウムの合成

4-ジメチルアミノフェニルブロミドと金属マグネシウムを THF 溶媒中、常法によりグリニア試薬を調製し、塩化チオニルと反応させることによりビス (4-ジメチルアミノフェニル) スルホキシドを収率 33% で得た。

【0050】上記ビス (4-ジメチルアミノフェニル) スルホキシド 7.0 g (0.024 モル) を塩化メチレン 200 g に溶解させた溶液をドライアイスマタノール浴を用いて -70℃ に冷却した後、トリメチルシリル-p-トルエンスルホネート 6.6 g (0.027 モル) を -60℃ を超えない温度で攪拌、滴下した。

【0051】次いで、ドライアイスマタノール浴を氷水浴に代えて反応温度を 0~5℃ とし、10 分間攪拌した。

【0052】得られた反応溶液を再度ドライアイスマタノール浴を用いて -70℃ に冷却した後、4-ブロモ-N, N-ジメチルアニリン 10 g (0.05 モル)、金属マグネシウム 1.2 g (0.05 モル) と THF 20 g を用いて常法により調製したグリニア試薬を反応温度

が -60℃ を超えない温度で攪拌、滴下した。

【0053】次いで、再び氷水浴に代えて反応温度を 0~5℃ とし、60 分間攪拌し、反応を終了させた。

【0054】この反応液に 15% 塩化アンモニウム水溶液 500 g を加えて分液を行った後、有機溶媒層を水 200 g を用いて 2 回水洗を行った。得られた有機層をロータリーエバポレーターを用いて溶媒を減圧留去し、油状物を得た。得られた油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけて、収量 6.1 g (収率 45%)、純度 99% の p-トルエンスルホン酸トリス (4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウムを得た。

【0055】この二段階の合成法の収率は、第一段階が 33%、第二段階が 45% であるので 15% であった。

【0056】[実施例 6~9] 実施例 5 で用いたトリメチルシリル-p-トルエンスルホネートの代わりにトリメチルシリル-p-フルオロベンゼンスルホネート、トリメチルシリル-2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート、トリメチルシリルノナフルオロブタンスルホネート、トリメチルシリルペンタフルオロベンゼンスルホネートを用いた以外は実施例 5 と同様にして合成を行ったところ、それぞれ下記のような収率、純度で目的物を得た。

実施例 6

p-フルオロベンゼンスルホン酸トリス (4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウム (純度 99%、収率 55%)

実施例 7

2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸トリス (4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウム (純度 99%、収率 48%)

実施例 8

ノナフルオロブタンスルホン酸トリス (4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウム (純度 99%、収率 58%)

実施例 9

ペンタフルオロベンゼンスルホン酸トリス (4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウム (純度 99%、収率 50%)

【0057】[比較例 6~9] 比較例 5 で用いたトリメチルシリル-p-トルエンスルホネートの代わりにトリメチルシリル-p-フルオロベンゼンスルホネート、トリメチルシリル-2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート、トリメチルシリルノナフルオロブタンスルホネート、トリメチルシリルペンタフルオロベンゼンスルホネートを用いた以外は比較例 5 と同様にして合成を行ったところ、それぞれ下記のような収率、純度で目的物を得た。

比較例 6

p-フルオロベンゼンスルホン酸トリス (4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウム (純度 98%、収率 38%)

%)

この二段階の合成法の収率は、第一段階が 3 3 %、第二段階が 3 8 %であるので 1 3 %であった。

比較例 7

2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸トリス (4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウム (純度 9 9 %、収率 3 7 %)

この二段階の合成法の収率は、第一段階が 3 3 %、第二段階が 3 7 %であるので 1 2 %であった。

比較例 8

ノナフルオロブタンスルホン酸トリス (4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウム (純度 9 9 %、収率 4 5 %)

この二段階の合成法の収率は、第一段階が 3 3 %、第二段階が 4 5 %であるので 1 5 %であった。

比較例 9

ペンタフルオロベンゼンスルホン酸トリス (4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウム (純度 9 9 %、収率 4 1 %)

この二段階の合成法の収率は、第一段階が 3 3 %、第二段階が 2 8 %であるので 1 3 %であった。

上記実施例及び比較例の製造方法における収率を表 1 に示す。

【 0 0 5 8 】

【 表 1 】

| 化 合 物 名 | 収 率 (実施例) | 収 率 (比較例) |
|--|--------------|--------------|
| トリフルオロメタンスルホン酸トリス (4-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム | 45 % | 30 % |
| トリフルオロメタンスルホン酸トリス (3, 4-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム | 32 % | 13 % |
| トリフルオロメタンスルホン酸トリス (4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウム | 56 % | 13 % |
| p-トルエンスルホン酸トリス (4-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム | 45 % | 17 % |
| p-トルエンスルホン酸トリス (p-ジメチルアミノフェニル) スルホニウム | 59 % | 15 % |
| p-フルオロベンゼンスルホン酸トリス (p-ジメチルアミノフェニル) スルホニウム | 55 % | 13 % |
| 2,2,2-トリフルオロエタンスルホン酸トリス (p-ジメチルアミノフェニル) スルホニウム | 48 % | 12 % |
| ノナフルオロブタンスルホン酸トリス (p-ジメチルアミノフェニル) スルホニウム | 58 % | 15 % |
| ペンタフルオロベンゼンスルホン酸トリス (p-ジメチルアミノフェニル) スルホニウム | 50 % | 13 % |

フロントページの続き

- (72) 発明者 島田 順次
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社 合成技術研究
所内
- (72) 発明者 石原 俊信
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社 合成技術研究
所内

(56) 参考文献 特開 平 2 - 1469 (J P , A)
 特開 昭 53 - 44533 (J P , A)
 特開 昭 61 - 212554 (J P , A)
 Reserch Disclosur
e, No. 290 p. 414 (1988)
 Journal of Organi
c Chemistry, Vol. 53
No. 23 p. 5571 - 5573 (1988)

(58) 調査した分野 (Int. Cl. ⁷, DB 名)
C07C 381/12
CA (STN)
REGISTRY (STN)